Searching PAJ Page 1 of 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-242638

(43) Date of publication of application: 23.10.1987

(51)Int.Cl.

C07C 43/12 B01J 31/04 C07C 41/22 C07C 43/13

(21)Application number : 61-085692

(71)Applicant : NISSO YUKA KOGYO KK

(22)Date of filing:

14.04.1986

(72)Inventor: KITAMURA SATOSHI

UEMURA SHOJI HIDA TAKASHI

(54) PRODUCTION OF CHLORINATED ETHER COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound useful as a raw material for organic industries advantageously, by hydrochlorinating hydroxyl group of diethylene glycol and 2-(2'-chloroethoxy)ethanol with hydrogen chloride in the presence of a carboxylic acid such as acetic acid, adipic acid, etc.

CONSTITUTION: In chlorinating hydroxyl group of an ether compound shown by formula I (R is OH or Cl), namely, diethylene glycol and 2–(2'-chloroethoxy) ethanol,, with hydrogen chloride, preferably 0.1W10wt% based on the compound shown by formula I of one or more carboxylic acids (e.g. benzoic acid, caproic acid, etc.) selected from carboxylic acid, especially 1W15C mono— or polycarboxylic acids, 6W15C alicyclic mono— or polycarboxylic acids, 7W15C aromatic mono— or polycarboxylic acids and hetero ring—containing mono— or polycarboxylic acids is present to give a chlorinated compound [e.g. 2–(2'- chloroethyoxy) ethanol, etc.] shown by formula II.

RCH CH OCH CH OH

RCH, CH, OCH, CH, C &

27/02/2008

Résultat de la recherche

ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2008 ACS on STN

1988:406092 CAPLUS ΑN

DN 109:6092

Preparation of chloroethyl ethers from hydroxyethyl ethers Kitamura, Satoshi; Uemura, Shoji; Hida, Takashi Nisso Petrochemical Industries Co., Ltd., Japan TI

ΙN

Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp. SO

CODEN: JKXXAF

Patent DT

LAJapanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
					
PI PRAT	JP 62242638 JP 1986-85692	A	19871023 19860414	JP 1986-85692	19860414 <

RCH2CH2OCH2CH2Cl (I; R = OH, Cl) were prepared by treating RCH2CH2OCH2CH2OH (II) with HCl in the presence of carboxylic acids to control formation of ${\tt HOCH2CH2OH}$ which was hard to sep. from the products. Thus, ${\tt HCl}$ was introduced into a mixture of 106 parts II (R = OH) and 2.3 parts caproic acid at 110° for 10 h to give I (R = OH) at 80.3% conversion and 48.4% selectivity.

Page 3 jsh.trn

```
ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2008
                                                THE THOMSON CORP on STN
ZΝ
     1987-338139 [48]
                        WPIDS
     C1987-144454 [21]
DNC
     High yield, selective preparation of chlorinated ether(s) - by treating
     corresp. alcohol(s) with hydrogen chloride in presence of carboxylic
     acid(s)
DC
     E16
ΙN
     HIDA T; KITAMURA S; UEMURA S
     (NISS-N) NISSO YUKA KOGYO KK
PΑ
CYC
     JP 62242638
                    A 19871023 (198748)* JA 5[0]
                                                                              <---
PIA
     JP 62242638 A JP 1986-85692 19860414
ADT
PRAI JP 1986-85692
                           19860414
     1987-338139 [48]
                         WPIDS
     20050426
ED
DNC
     C1987-144454 [21]
     High yield, selective preparation of chlorinated ether(s) - by treating
     corresp. alcohol(s) with hydrogen chloride in presence of carboxylic
     acid(s)
DC.
     F16
     HIDA T; KITAMURA S; UEMURA S
ΙN
     (NISS-N) NISSO YUKA KOGYO KK
PA
CYC
     JP 62242638 A 19871023 (198748)* JA 5[0]

JP 62242638 A JP 1986-85692 19860414
                                                                              <--
PΤ
ADT
PRAI JP 1986-85692
                           19860414
IPCR B01J0031-00 [I,A]; B01J0031-00 [I,C]; B01J0031-04 [I,A]; B01J0031-04
     [I,C]; C07B0061-00 [I,A]; C07B0061-00 [I,C]; C07C0041-00 [I,A];
     C07C0041-00 [I,C]; C07C0041-22 [I,A]; C07C0043-00 [I,C]; C07C0043-12
     [I,A]; C07C0043-13 [I,A]; C07C0067-00 [I,A]; C07C0067-00 [I,C]
AΒ
     JP 62242638 A
                     UPAB: 20050426
     Preparation of chlorinated ether of formula RCH2CH2OCH2CH2Cl (I) is effected by
     chlorinating ether RCH2CH2OCH2CH2OH (II) with hydrogen chloride in
     presence of carboxylic acid. R = OH or Cl.
     Pref. 1-15 aliphatic- or 6-15C alicyclic- or 7-15C aromatic-cpd. with one
     or more carboxyl gps., i.e., mono- and/or poly-carboxylic aicd, amino
     acid, acid anhydride or ion-exchange resin etc. are used to obtain (I)
     selectively. Ratio of (III)/(II) is 0.1-10 weight%, especially 0.5-5 weight%.
     Chlorination is carried out at 50-150 deg. C, especially 80-120 deg. C by using
     gaseous hydrogen chloride in presence of (III) and accelerator, Lewis
     acids such as aluminum chloride, zinc chloride etc.
            USE/ADVANTAGE - (I) is useful as intermediate to various chemicals.
      High purity (I) is prepared by simple procedure in high yield and selectivity by using (III) in chlorination.
IT
      UPIT 20050426
      1-RCT; 125-RCT; 129610-RCT; 130709-RCT; 130964-RCT; 131251-RCT;
      131904-RCT; 132060-RCT; 132322-RCT; 132795-RCT; 133258-RCT; 133392-RCT;
      135354-RCT; 159-RCT; 180172-RCT; 188935-RCT; 224718-RCT; 243-RCT;
      2452-RCT; 278364-RCT; 278368-RCT; 278370-RCT; 2849-RCT; 3236-RCT; 340-RCT;
      61-RCT; 6680-CMP; 681-RCT; 709-RCT; 87074-RCT; 871-RCT; 9-RCT; 99990-RCT
 FS
      CPI
 MC
      CPI: E10-E04F; E10-H01C; N05-E03
 CMC
      UPB
            20050426
      DRN: 0247-S 0930-S 1677-S 1703-S 1704-S
      DCR: 1-S 125-S 129610-S 130709-S 130964-S 131251-S 131904-S 132060-S
           132322-S 132795-S 133258-S 133392-S 135354-S 159-S 180172-S 188935-S
```

jsh.trn Page 6

27/02/2008

Résultat de la recherche

224718-S 243-S 2452-S 278364-S 278368-S 278370-S 2849-S 3236-S 340-S 61-S 681-S 709-S 87074-S 871-S 9-S 99990-S

M3 *01* H401 H481 H5 H581 H6 H602 H608 H681 H689 H8 M280 M312 M322 M332 M342 M362 M383 M391 M392 M416 M620 M720 N209 N242 N309 N322 N441 N442 N513 M903 M904

MCN: 8748-C7401-P

DCR: 6680-M

M3 *02* M414 M415 M416 M423 M730 Q421 M903

DCR: 6680-M

jsh.trn Page 7



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 62242638 A

(43) Date of publication of application: 23.10.87

(51) Int. Cl

C07C 43/12

B01J 31/04

C07C 41/22

C07C 43/13

(21) Application number: 61085692

21) / ippiloddoll / idinion | 11111

(22) Date of filing: 14.04.86

(71) Applicant:

NISSO YUKA KOGYO KK

I

(72) Inventor:

KITAMURA SATOSHI UEMURA SHOJI HIDA TAKASHI

(54) PRODUCTION OF CHLORINATED ETHER COMPOUND

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound useful as a raw material for organic industries advantageously, by hydrochlorinating hydroxyl group of diethylene glycol and 2-(2'-chloroethoxy)ethanol with hydrogen chloride in the presence of a carboxylic acid such as acetic acid, adipic acid, etc.

CONSTITUTION: In chlorinating hydroxyl group of an ether compound shown by formula I (R is OH or CI), namely, diethylene glycol and 2-(2'-chloroethoxy) ethanol,, with hydrogen chloride, preferably 0.1W10wt% based on the compound shown by formula I of one or more carboxylic acids (e.g. benzoic acid, caproic acid, etc.) selected from carboxylic acid, especially 1W15C mono- or polycarboxylic acids, 7W15C aromatic mono- or polycarboxylic acids and hetero ring-containing mono- or polycarboxylic acids is present to give a chlorinated compound [e.g. 2-(2'- chloroethyoxy)ethanol, etc.] shown by formula II.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

RCH, CH, OCH, CH, OH

RCH₂CH₂OCH₂CH₂C D

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62-242638

⑤Int Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

49公開 昭和62年(1987)10月23日

C 07 C 43/12 B 01 J 31/04 C 07 C 41/22

43/13

7419-4H Z-7158-4G

A-7419-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

69発明の名称

塩素化エーテル化合物の製造方法

②特 願 昭61-85692

20出 願 昭61(1986)4月14日

⑫発 明 者 北 村

悟 志

千葉県君津郡袖ケ浦町蔵波台5丁目23番地の6

砂発 明 者 植

昭 治

市原市辰巳台東5丁目7番地の1

70発明者 飛

俊

市原市桜台2丁目25番地の4

⑪出 願 人 日曹油化工業株式会社

村

 \blacksquare

東京都中央区日本橋本町4丁目8番15号

明細費

1.発明の名称

塩素化エーテル化合物の製造方法

- 2. 特許請求の範囲
 - 1.下記一般式[1]にて示されるエーテル化合物の水酸基を

RCH2 CH2 OCH2 CH2 OH ----- [1]

[ここにRは水酸塩又は塩素原子を示す。]

塩化水素を用いて塩素化するに際し、カルボン 酸を存在させることを特徴とする下記一般式[□]

RCH2CH2OCH2CH2C -----[II]

[ここにRは前述と同じ。]

にて示される塩素化エーテル化合物の製造方法。

2. 存在させるカルボン酸が、炭素数 1万至15の脂肪族モノ又はポリカルボン酸、炭素数6万至15の脂類族モノ又はポリカルボン酸、炭素数7万至15の芳香族モノ又はポリカルボン酸及びヘテロ環を持つモノ又はポリカルボン酸からなる群から

選ばれる 1種又は 2種以上のカルボン酸である 特許請求の範囲第 1項記載の方法。

3.存在させるカルボン酸の量が前記一般式[1]に て示される化合物に対して0.1万至10重量%であ る特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は有機工業原料として有用な塩素化エチル エーテル類の有利な製造方法に関する。

「従来技術」

アルコール性水酸基を塩素化するにあたり従来から塩化チオニル、三塩化リン、五塩化リン、オキシ塩化リン等を用いる方法が実用化されており、これらの方法を用いてアルキレングリコール、クロアルキルオキシアルコール等の水酸基を塩素化することもよく知られている。しかしながら、この様な方法にあっては前述の如き塩素化剤が高価である上に、該塩素化剤中の塩素の利用率が低い他、遊性、取扱い上の危険性が大きいことあるいは反応後に多量の

協棄物が発生すると云った如き欠点が存在した。

一方、ジェチレングリコールの水酸基を塩素化し2-(2'-クロロエトキシ)エタノールを有利に製造するに際し、上記の如き欠点を回避するべく塩素化剤として塩化水素を用いる方法が特別昭58-67638号公報及び特問昭58-109441号公報に開示されている。

しかしながら、前者に用いられるジエチレングリコールの如きエーテルにあっては、塩化水素によって主類が切断され、目的とする化合物との分離が難しいエチレングリコールがかなりの最で副生する質であった。目的とする2-(2'-クロロエトキシ)エタノールの収率が低下し好ましくなく、更に後者にあっては2-(2'-クロエトキシ)エタノールからこの副生グリコールを分離することが難しいためこれを精製するためには特定の抽出剤を用いて抽出し、更に蒸留を行って精製すると云った如き複雑な操作が不可遊であった。

更に、この2-(2'-クロロエトキシ)エタノールを 塩化水潔を用いて塩素化しジ(2-クロロエチル)エー テルを製造する場合にも上記と同様にエチレングリ

にて示される化合物は具体的にはジェチレングリコール及び2-(2'-クロロエトキシ)エタノールであり、これらは本発明方法に従い塩素化され前者は2-(2'-クロロエトキシ)エタノール及び後者はジ(2-クロロエチル)エーテルとなる。

本発明にて使用される塩素化剤は前述の如く塩化水料であるが、使用時にあっては単体あるいは水溶液、 言い替えるなら塩酸の形態どちらでもよいが、 単体で用いる方が目的とする生成物の選択性が向上し、好ましい。

本発明で使用するカルボン酸は前述した様に、-C00|| 表を有するものであれば如何なるものでもよいが、好ましくは炭素数1~15の脂肪族モノ又はポリカルボン酸、炭素数6~15の脂環族モノ又はポリカルボン酸、炭素数7~15の芳香族モノ又はポリカルボン酸及びヘテロ環を持つモノ又はポリカルボン酸であり、これらの例として蜡酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ラウリン酸、シュウ酸、マロン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、アクリル酸、クロトン酸等の脂肪族カルボン酸類;

コールが刷生し、これを目的とする2-(2'-クロロエトキシ)エタノールから分離することが難しかった。 「発明が解決しようとする問題点」

以上の点を考慮し、特定の塩素化エチルエーテルを製造するに際し、たとえ該塩素化剤として塩化水素を用いてもエチレングリコールの如き目的とする製品との分離が難しい剤生物が極めて少なくなり、従って製品の特製が容易となる方法を得るべく検討した。

「問題を解決するための手段」

すなわち、本発明は下記一般式[I]にて示される エーテル化合物の水酸基を

RCH2CH2OCH2CH2OH ----- [I]

[ここにRは水酸基又は塩素原子を示す。] 塩化水素を用いて塩業化するに際し、カルボン酸を 存在させることを特徴とする下記一般式[II]にて

RCH2CH2OCH2CH2CR ----- [II]

[ここにRは前述と同じ。]

示される塩素化エーテル化合物の製造方法である。 本発明にて使用する原料である上記の一般式[!]

上記のカルボン酸或は誘導体の使用量は原料である前記一般式[I]にて示される化合物に対して0.1~10组状%、好ましくは0.5~5重量%である。

本発明方法を実施するに当っては特に方法の限定 はないが、例えば前記一般式[1]式にて示される化 合物中に連続的或は断続的に塩化水素を添加する方法、同化合物と塩化水素の混合物を反応系に供給する連続方式等を例示することができる。 又、 更に、 必要ならば該反応に不活性な溶媒或は前記のカルボン酸に加えて他の添加物或は触媒を該反応系に存在させることも可能である。

用いることの出来る溶媒としてはハロゲン化炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の各種炭化水素類等を例示することができる。

又、カルボン酸以外の添加物としては、反応促進のためのルイス酸、例えばアルミニウム、亜鉛、鉄、錫、チタン、アンチモン及びマグネシウム等の金属ハロゲン化物等を例示出来る。

反応温度は50~150℃、特に80~120℃が好ましく、 50℃未満では反応が極めて遅く、150℃を超える温 度では不純物の副生が著しくなり、又炭化物の発生 も見られ、共に好ましくない。

反応圧力には特に限定はなく、減圧下~加圧下の 如き広い範囲での反応が可能であるが、反応速度を

かくして本発明方法に従って製造された反応混合物に塩化水素が残存していれば、これを減圧下に追い出すか、エチレンオキシド等の添加によってエチレンクロルヒドリンとするか、或は塩基性の化合物によって中和するかした後蒸留等の公知方法によって目的とする2-(2'-クロロエトキシ)エタノール或はジ(2-クロロエチル)エーテルを単離して製品とすればよい。

「実施例」

以下に実施例及び比較例を挙げ本発明を更に詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。尚、以下の記述に於いて「部」と記すのは特に限定のない限り重量部を示す。

実施例 1

200容量部のガラスフラスコにジエチレングリコール106部、酢酸1.2部を加え、温度計、攪拌機、コンデンサーを取付けて攪拌、加熱した。フラスコ内の温度が100℃になった時点で塩化水素ガスを1時間当り9.6部の速度で5時間導入し、反応させた。

考慮すれば若干の加圧下に反応を進めることが好ましく、通常5kg/cd·Gの圧力以下で充分である。

本発明方法にあっては前述の如く塩素化剤は塩化 水淵であり、この使用量は本方法の実施態様によっ て変化させるべきである。例えば、前記一般式[1] にて示される化合物、即ちジエチレングリコール又 は2-(2'-クロロエトキシ)エタノールと前述の如き カルポン酸の混合物に塩化水素を添加する方法を想 定すると、該水酸基含有化合物のすべてが反応に供 される迄塩化水素を添加しても良いが、あまり反応 を進め過ぎると、ジエチレングリコールからは主鎖 切断によりエチレンクロルヒドリンの副生が著しく たり、2-(2'-クロロエトキシ)エタノールからは二 塩化エタンの副生が著しくなる傾向にあるので、塩 化水溝の添加量は反応後の目的とする生成物及び刷 生物(このものも場合によっては単離することによ って有用な化合物として利用される。)の組成を考 虚して決定すべきである。同様に塩化水素の添加速 皮、反応温度及び反応圧力も上記組成に影響を与え るのでこれらは総合して勘察し決定すべきである。

反応終了後80℃迄冷却し、系を減圧となし、100 ■■Hgで30分間塩化水素ガスを追いだした。この時点での反応液塩量は136.1部であり、これをガスクロマトグラフにて分析した所、

ジェチレングリコール 37.6 vt% 2-(2'-クロロエトキシ)エタノール 28.2 vt% エチレンクロロヒドリン 17.6 vt% ジ(2-クロロエチル)エーテル 3.5 vt% 及び

エチレングリコール 0.3 vt% の組成でありエチレングリコールの生成が極めて少なかった。

上記結果から計算されたジエチレングリコールの転化率は51.7%であり、2-(2'-クロロエトキシ)エタノールの選択率は59.6%、エチレンクロロヒドリンの選択率は28.7%であった。

ールが 38.2部得られた。用いたジェチレングリコールに対する収率は30.7%であった。

比較例 1

酢酸の添加を行わず、実施例1をくりかえした。

反応被を分析した所、ジエチレングリコールの転化率は45.3%、2-(2'-クロロエトキシ)エタノールの 選択率は51.8%、及びエチレンクロロヒドリンの選 択率は28.2%であった。更に、エチレングリコール の含有率は3.2wt%と高かった。

この反応液を実施例1と同様の方法で精溜した所、2-(2'-クロロエトキシ)エタノールが36.7部得られたが、エチレングリコールの含有率は2.9%と高かった。しかも、用いたジエチレングリコールに対する収率は10.6%と低かった。

比較例 2

温度計、攪拌機、ガス導入管及び環流管を有する ガラスフラスコにジエチレングリコール32部をいれ、 被を冷却しながらガス導入管から塩化水素ガス11部

力を常圧とした後最大圧力1.0kg/cdl·Gになる様、ひき続き導入し、全量159部の塩化水素ガスを導入するのに5時間を要した。

導入終了後、オートクレーブを開封し反応被をガスクロマトグラフを用いて分析した所、ジエチレングリコールの転化率は53.4%、2-(2'-クロロエトキシ)エタノールの選択率は60.4%、エチレンクロロヒドリンの選択率は27.8%そしてエチレングリコールの含有率は0.3vt%であった。

反応被を彼圧下で脱塩化水素後引続き蒸溜、精製し、2-(2'クロロエトキシ)エタノール199.7部(純度99.1%)を得た。この中にはエチレングリコールは0.2%しか含まれず、又、蒸溜時の収量への影響は殆どなかった。このものの用いたジエチレングリコールに対する収率は32.0%であった。

奖施例 3

300容量部のガラスフラスコにジェチレングリコール106部、安息香酸3.0部を加え、これに35%塩酸水溶液114部を提搾しながら加え、100℃で4時間反

を供給し、吸収させた。次いで、100℃まで昇温後5時間100℃で反応させた。その後、冷却して反応を終了した。

この反応液の重量は41部であり、これをガスクロマトグラフで分析した所、

 ジェチレングリコール
 36.7vt%

 2-(2'-クロロエトキシ)エタノール
 26.4vt%

 ジ(2-クロロエチル)エーテル
 3.6vt%

 エチレングリコール
 3.0vt%

 エチレンクロロヒドリン
 6.9vt%

の組成であり、副生物が多量に存在した。

反応被中の2-(2'-クロロエトキシ)エタノールの 収率は28.9%(対ジエチレングリコール)であった。

夹施例 2

1000容量部のガラス製オートクレーブにジェチレングリコール530部、塩化アルミニウム5.0部及びアジピン酸5.5部を入れ、提拌、加熱した。その後、100℃にて系内を100m/Hgまで圧力を減じ、速やかに塩化水渠ガスを60部/Hrの速度で導入し、反応圧

応させた。反応被を分析した所、ジェチレングリコールの転化率は35.6%、2-(2'-クロロエトキシ)エタノールの選択率は52.6%であり、エチレングリコールの含有率は0.5vt%であった。この反応被を被圧蒸溜して、純度99.2%の2-(2'-クロロエトキシ)エタノール23.0部を得た。このものの用いたジェチレングリコールに対する収率は18.5%であった。

実施例 4

実施例 2と同様の反応器に2-(2'-クロロエトキシ) エタノール623部、塩化亜鉛6.5部及びクロル酢酸を 10.0部を加え、攪拌、加熱した。その後、100℃に て系内を100㎜/Hgまで圧力を減じ、速やかに塩化水 素ガスを60部/Hrの速度で導入し、反応圧力を常圧 とした後最大圧力3.0kg/cmi・Gになる様、ひき続き導 入し、全量150部の塩化水素ガスを導入するのに7時間を要した。

反応被を実施例1と同様に分析した所、 2-(2'-クロロエトキシ)エタノールの転化率は46.8%、 ジ(2-クロロエチル)エーテルの選択率は62.8%、エ

特開昭62-242638 (5)

チレンクロロヒドリンの選択率は25.4%、及びエチレングリコールの選択率は0.2%であった。

実施例 5~8

実施例 1と同様の反応器にジエチレングリコール 106部を入れ、第2表に示す条件で反応を行い、得られた結果を第2表に示した。

第一表

実施例	カルボン酸	塩化水素ガス	反応条件	DEC.	CEE••	EG••
	(語)	導入量 (部)	(遺度×時間)	転化率(%)	転化率(%)	机化举(%)
2	カプロン数	71.4	110×10	80.3	48.4	9.0
	2.3		(Ω)			
9	ックロくキサン	38.8	95×3	47.6	61.3	0.2
	ツセラボン類		(Q			
	1.7					
7	ニコチン数	41.7	100×4	51.4	58.8	0.3
	1.2		ĝ			
•	メルカプト	42.3	90×5	46.8	63.2	0.2
	プロピオン数		<u>(3</u>			
	1:1					
•066	•DEG:ジエチレングリコール、 CEE: ?-(?-クロロエトキシ)エタノール EG: エチレングリコール	コール、CEE:	2-(2'-クロロエト	キシ)エタノー	ル EG: エチ	レングリコー

1

「発明の効果」

本発明方法を用いて、水酸基含有塩素化エーテルを塩化水素で持って塩素化しても該エーテルの主頼の切断が少なくなり、依って該エーテルとの分離の難しい副生物の生成が少なくなり、純度の高い該エーテルが収率良く得られる。

特許出願人 日豐油化工業株式会社